

## MANUFACTURE OF COLD CATHODE ELECTRON SOURCE ELEMENT

**Patent number:** JP8273527  
**Publication date:** 1996-10-18  
**Inventor:** HAGIWARA ATSUSHI; USUDA MASATO; KINERI TOORU  
**Applicant:** TDK CORP  
**Classification:**  
- **International:** H01J9/02  
- **European:**  
**Application number:** JP19950099953 19950331  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP8273527

**PURPOSE:** To obtain a method for manufacturing a cold cathode electron source, realizing low voltage drive, stably obtaining high emitting current, having excellent workability for a cold cathode, and realizing the large area of an element, particular, to increase the freedom of selection of cold cathode constituting in material, and extremely improve productivity.

**CONSTITUTION:** In conductive cold cathode base material, particles of conductive material, having a work function lower than that of the cold cathode base material, and a mean particle diameter shorter than the thickness of the cold cathode, are dispersedly contained. In forming the cold cathode wherein a particle is exposed on a surface, a composite plating method is used, and the particle is protruded from the surface by etching the surface of the cold cathode.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-273527

(43) 公開日 平成8年(1996)10月18日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 9/02			H 0 1 J 9/02	B

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-99953	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月31日	(72) 発明者	萩原 淳 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	薄田 真人 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	木練 透 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 冷陰極電子源素子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 低電圧駆動が可能でかつ高い放出電流が安定して得られ、冷陰極の加工性に優れ、素子の大面積化が可能な冷陰極電子源素子を製造する方法を提供することであり、特に、冷陰極構成材料の選択の自由度を増し、かつ、生産性を著しく向上させることである。

【構成】 導電性の冷陰極基材中に、仕事関数が前記冷陰極基材の仕事関数よりも低く、冷陰極の厚さより小さな平均粒径の導電性材料の粒子が分散含有されており、かつ表面に前記粒子が露出している冷陰極を形成するに際し、複合めっき法を用いる。冷陰極表面をエッチングすることにより、前記表面から前記粒子を突出させる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 冷陰極を有する冷陰極電子源素子を製造する方法であって、導電性の冷陰極基材中に、仕事関数が前記冷陰極基材の仕事関数よりも低く、冷陰極の厚さより小さな平均粒径の導電性材料の粒子が分散含有されており、かつ表面に前記粒子が露出している冷陰極を形成するに際し、複合めっき法を用いる工程を有する冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項2】 前記粒子の平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項1の冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項3】 前記冷陰極中において、前記粒子が前記冷陰極基材に対して $1 \sim 50$ 体積%含有されている請求項1または2の冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項4】 前記粒子が前記冷陰極表面から突出している請求項1～3のいずれかの冷陰極電子源素子の製造方法。

【請求項5】 前記冷陰極を形成するための冷陰極用導体層の表面をエッチングすることにより、前記冷陰極用導体層表面から前記粒子を突出させる工程を有する請求項1～4のいずれかの冷陰極電子源素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、冷陰極電子源素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電界放射型電子源は、半導体の微細加工技術を利用してミクロンサイズに製造でき、しかも集積化やバッチ加工が容易であるため、熱電子放射型電子源では不可能であったGHz帯増幅器や大電力・高速スイッチング素子、さらには高精細度フラットパネルディスプレイ用電子源への応用が期待されており、国内外において盛んに研究開発がなされている。

【0003】このような電界放射型電子源の従来例を以下に説明する。特開昭63-274047号公報に提案された薄膜電界放射型の電子源は、図9に示されるように、冷陰極52と対向するゲート電極53とを $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の間隔をあけて絶縁体基板51上に成膜し、真空中で冷陰極52とゲート電極53間に電圧をかけることにより電子放出を起こすものである。この冷陰極52はFIB (Focused Ion Beam、収束イオンビーム) 技術を用いて形成されており、特に凸状部の先端は尖鋭に形成している。しかし、FIB技術を用いた場合、素子の大面積化が困難でかつ製造コストも高くなってしまふ。

【0004】一方、大面積化、製造コストを考えた場合、フォトリソグラフィ技術を用いたパターンニングが妥当である。しかし、現在のフォトリソグラフィ技術では、電子ビームスポット径が最小のパターンニング径となるため、直径 $0.5 \mu\text{m}$ 程度が限界である。このため冷陰極52の先端を尖鋭に形成するには、さらに様々な

2

プロセスを加えなくてはならない。この場合、プロセスが増加するほど、その間の素子損傷、特に冷陰極先端部を損傷する可能性が高まり、素子の歩留りの低下の原因となっている。またそれら冷陰極尖鋭化プロセスのほとんどは煩雑であり、形状制御が困難である。

【0005】特開平3-49129号公報に提案された薄膜電界放射型の電子源は、図10に示されるように、絶縁体基板61上の絶縁層62の表面に、超音波による劈開、破断の方法で冷陰極63、ゲート電極64を平行に形成したものである。しかし、この図10に示す薄膜電界放射型の電子源の場合、超音波による破断を伴うものであるため、冷陰極63の形状の均一化を図ることが技術的に困難であるとともに、冷陰極63を形成する薄膜に対するダメージが大きいという問題がある。

【0006】特開平3-252025号公報に提案された薄膜電界放射型の電子源は、図11、図12に示されるように、フォトリソグラフィ技術を用いて絶縁体基板71上の絶縁層72の上に多数の凸状部をもつ冷陰極73を形成した後に、等方性エッチング技術を利用して凸状部の先端を尖鋭化したものである。なお、図11中、74は冷陰極73と対向するゲート電極である。しかし、この電子源の場合、エッチング条件による冷陰極73の形状の制御が困難である。さらに、側壁保護膜の形成等によりアンダーカットが進行しないような場合には適用できない。

【0007】また、特開平2-220337号公報では、化学的に安定であり、真空中に電子を放出し易い低仕事関数材料である遷移金属炭化物、金属酸化物あるいは希土類酸化物を冷陰極73の表面に被覆することが開示されている。しかし、冷陰極73等に限定して被覆することは困難である。

【0008】上述のように、従来の電界放射型電子源の場合、冷陰極先端の尖鋭化をはじめとする冷陰極の形状を適切に設定できなかつたり、低仕事関数を有し化学的に安定な材料を、微細加工の困難性から冷陰極として用いることができなかった。このため、特性が良好で、かつ、安定した電界放射型電子源を得ることができないという問題があった。

【0009】また、米国特許第5019003号明細書には、支持体上に予め形成 (preformed) されたエミッタ (冷陰極) 体の粒子を複数配した電界放出素子が開示されている。この素子では、図13に示されるように、支持体100上に複数の導電性物体201を配し、導電性物体201は結合剤101によって支持体100に結着されている。この導電性物体201はモリブデン、炭化チタンなどであってよく、幾何学的に鋭利な縁をもつことが好ましく、この導電性物体201がエミッタとして機能する。なお、この導電性物体201にかえて、あるいはこれに加えて、図示のように絶縁性物体203を用いてもよいが、この場合は絶縁性物体203を導電薄層

3

202によって被覆して用いるとされている。そして結合剤101の層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 程度とし、導電性物体201や絶縁性物体203の導電薄層202による被覆物の長さ(最大寸法)は $1.0\mu\text{m}$ 程度とし、十分量の導電性物体201が露出されるようにする。そして、このようなエミッタ部分に、さらにアノードやゲートを付加して実際の電界放出素子が組み立てられる。

【0010】このような電界放出素子は、図14に示されるように、エミッタ体201を複数担持した支持体100上に、エミッタ体201の一部を被覆しないままの状態にして、絶縁層409を形成したものである。さらに、絶縁層409上には、電子の流れを調節するためのゲートとして機能する導電層401が設けられている。そして、導電層401上には、さらに絶縁層402が設けられており、絶縁層402上には、アノードとしての機能も有するスクリーン404が配置されている。スクリーン404のエミッタ体201との対向面側にはルミネセンス層403が形成されている。スクリーン404は、真空中ではんだ付け等により結着され、閉空間406が排気される。そして、電圧の印加によりエミッタ体201から電子が放出され、放出された電子の作用によりスクリーン404を介して発光408が生じる。

【0011】同明細書に示される素子では、図14から明らかなように、エミッタ体201と絶縁層409とが接触する箇所が生じるため、電圧を印加すると絶縁層409のところで集中して電圧が加わり破壊の危険性が大きくなる。また、これを防止しようとして絶縁層409を厚くすると電子放出のための印加電圧を高くする必要が出てきて好ましくない。

【0012】なお、同明細書には、エミッタ体201を配した結合剤101の成膜法に関しては明記されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低電圧駆動が可能でかつ高い放出電流が安定して得られ、冷陰極の加工性に優れ、素子の面積化が可能な冷陰極電子源素子を製造する方法を提供することであり、特に、冷陰極構成材料の選択の自由度を増し、かつ、生産性を著しく向上させることである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(5)のいずれかの構成により達成される。

(1) 冷陰極を有する冷陰極電子源素子を製造する方法であって、導電性の冷陰極基材中に、仕事関数が前記冷陰極基材の仕事関数よりも低く、冷陰極の厚さより小さな平均粒径の導電性材料の粒子が分散含有されており、かつ表面に前記粒子が露出している冷陰極を形成するに際し、複合めっき法を用いる工程を有する冷陰極電子源素子の製造方法。

(2) 前記粒子の平均粒径が $0.01\sim 1\mu\text{m}$ である上

4

記(1)の冷陰極電子源素子の製造方法。

(3) 前記冷陰極中において、前記粒子が前記冷陰極基材に対して1～50体積%含有されている上記(1)または(2)の冷陰極電子源素子の製造方法。

(4) 前記粒子が前記冷陰極表面から突出している上記(1)～(3)のいずれかの冷陰極電子源素子の製造方法。

(5) 前記冷陰極を形成するための冷陰極用導体層の表面をエッチングすることにより、前記冷陰極用導体層表面から前記粒子を突出させる工程を有する上記(1)～(4)のいずれかの冷陰極電子源素子の製造方法。

【0015】

【作用および効果】本発明により製造される冷陰極電子源素子は、仕事関数が冷陰極基材の仕事関数よりも低い導電性材料を、冷陰極自体の厚さより十分小さな粒径の粒子として分散含有させた冷陰極を有する。このため、低電圧で電子を引き出せると共に高い放出電流が得られる。このため、集積回路(IC)や薄膜トランジスタ(TFT)等による駆動が可能になり、デバイスの高性能化と低消費電力化が図れる。また、通常のフォトリソプロセスやエッチングにより冷陰極基材を加工できるため、任意の形状を簡易に設定でき、冷陰極電子源素子の面積化が可能である。また、導電性材料の粒子が冷陰極表面に露出しないし突出した状態で分散しているので、電界の集中により低電圧で電子が引き出せると共に高い放出電流が得られる。導電性材料の粒子の平均粒径を小さくすることによる効果は、高い放出電流が得られることと、多数の電子放出点を形成でき、安定した放出電流特性が得られることである。

【0016】これらのことにより、陰極形状を従来のように複雑なプロセスで曲率半径の小さい尖端部を有するように形成する必要がなくなるので、製造プロセスが技術的に簡易化されることにより、歩留りも向上する。

【0017】冷陰極は、冷陰極用導体層を加工することにより形成する。本発明では、冷陰極用導体層を複合めっき法により形成する。フィールドエミッタ材料として優れているとされているダイヤモンド、TiC、TiN等は、物理的および化学的に安定で難加工性であるため、従来用いられている気相法では、これらの粒子を分散含有させた冷陰極を形成することは困難であった。しかし、複合めっき法では、粒子の材質によらず冷陰極基材中に容易に分散させることができる。このため、フィールドエミッタ材料として優れ、しかも吸着ガスや残留ガスの影響を受けにくい上記材質の粒子を用いることができる。また、複合めっき法では、面積にわたってピンホールなどの欠陥が少ない均質かつ平坦な冷陰極用導体層が得られ、また、非常に低コストである。しかも、短時間に、かつ、一度に多数の基板に成膜処理が可能であるため、著しく高い生産効率を得られる。

【0018】この冷陰極用導体層は、冷陰極基材のエッ

5

チャントにより容易にエッチング加工することができ、これによって冷陰極を形成することが可能となる。同時に、エッチング加工された冷陰極の断面に、曲率半径の小さい導電性材料粒子が突出ないし露出した構造を均一に再現性良く形成することができる。従って、低電圧で駆動可能で、かつ安定して高い放出電流が得られる冷陰極電子源素子を歩留まり良く製造することができる。

【0019】また、冷陰極用導体層形成後、その表面をエッチングすれば、表面から突出する粒子の割合を増やすことができるので、電子放出量が増加し、電子放出特性が平均化されて安定な電子放出が特性が得られる。また、このエッチングにより、複合めっきの際に付着した粒子表面の汚れが除去できるため、粒子表面の仕事関数が低下して、より低電圧から電子放出が生じるようになる。

【0020】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0021】本発明により製造される冷陰極電子源素子は、絶縁性基板上に冷陰極を有する。冷陰極は、冷陰極基材をマトリックスとし、この中に導電性材料の粒子がエミッタ物質として分散された構成である。導電性材料の粒子は冷陰極自体の厚さより十分小さな粒径の微細粒子であり、個々の粒子は互いに実質的に分離された状態で分散されており、冷陰極表面に露出している。導電性材料には、その仕事関数が冷陰極基材の仕事関数よりも小さいものを用いる。

【0022】このような素子構成とすることによって、複雑な加工工程を要することなく、低電圧で電子を引き出すことが可能になり、高い放出電流が得られる。これに対し、導電性材料の粒子の平均粒径が冷陰極の厚さより大きくなると、冷陰極の微細加工が困難になるとともにゲート電極との間の短絡を生じやすくなる。また、両材料の仕事関数の関係が上記外となると、本発明の効果が得られない。

【0023】このような冷陰極電子源素子としては、例えば図1の構成のものがある。図1に示される冷陰極電子源素子は、絶縁性基板1上に冷陰極（エミッタ）10を設け、この冷陰極10に近接する位置の絶縁性基板1上に、絶縁層2bおよびゲート電極7bを順次形成したものである。冷陰極10は、上記した材料からなる導電性微粒子8が冷陰極基材4中に分散含有されたものである。

【0024】特性の良い冷陰極電子源素子とするためには、導電性微粒子8を、上記のように仕事関数が低くかつ化学的に安定な材料から構成すると共に、導電性微粒子8の曲率半径、すなわち粒径を極力小さくし、かつ、冷陰極10とゲート電極7bとの距離を近接させて配置するように設計すればよい。

【0025】導電性微粒子8の平均粒径は小さいほど好

6

ましいが、製造技術上の困難性によりコストが高くなるため、好ましくは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。このような平均粒径とすることにより、高密度に多数の電子放出点を形成することができ、さらに、冷陰極用導体層を冷陰極に加工する際の精度が向上するため、安定した電子放出電流が再現性よく得られるようになる。なお、この場合の平均粒径は、粉体を用いて粒度分布計により測定した値である。

【0026】導電性微粒子8は、冷陰極基材4中に均一に分散させることが好ましく、これにより高い放出電流が得られる。また、導電性微粒子8は、図示のように冷陰極10表面に露出ないし前記表面から突出させた状態で分散させることが好ましい。このようにすることによって、電界の集中により低電圧で電子が引き出せるとともに、高い放出電流が得られる。なお、導電性微粒子8は、冷陰極10の表面に露出するが、後述のエッチングの結果、通常は表面から突出している。

【0027】冷陰極10の厚さは、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ である。冷陰極が薄すぎると、導電性微粒子を保持することが困難となる。冷陰極が厚すぎると、冷陰極基材に包囲されて表面に露出しない導電性微粒子の割合が高くなるため、電子放出に寄与する導電性微粒子の割合が低くなってしまう。また、冷陰極10が厚くなるほどコスト高となり、めっき処理時間および冷陰極用導体層から冷陰極へ加工するための時間が増加して生産性が低くなる。

【0028】冷陰極10とゲート電極7bとの距離dは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。

【0029】前記導電性微粒子8としては、化学的に安定であり、真空中に電子を放出し易い低仕事関数の材料を用いる。すなわち、ダイヤモンドやグラファイトなどの導電性炭素、TiC、ZrC、HfC、TaC、NbC、MoC、WCなどの金属炭化物、Ta<sub>2</sub>N、Ti<sub>2</sub>N、Zr<sub>2</sub>N、Hf<sub>2</sub>Nなどの金属窒化物、LaB<sub>6</sub>、TaB、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub>などの希土類金属ホウ化物や遷移金属ホウ化物、あるいはこれらを少なくとも1種以上含んだものを用いる。

【0030】冷陰極基材4の材料としては、複合めっき法におけるマトリックス材として使用可能なものを選択する。例えば、Ni、Cu、Co、Cr、Au、Ag等の金属や、これらの1種以上を含む合金などである。これらのうち、Crは加工性が良好である。

【0031】導電性微粒子材料と冷陰極基材材料との組み合わせは特に限定されず、後述する複合めっき法において使用可能な組み合わせを適宜選択すればよい。

【0032】そして、具体的組み合わせは、複合めっき法により上記した分散構造が形成できるように選択すればよい。

【0033】前述のように、導電性微粒子8を構成する導電性材料の仕事関数は、冷陰極基材4を構成する冷陰

7

極基材材料の仕事関数より小さい。具体的には、材質としての物性値で、導電性材料の仕事関数は好ましくは 4.0 eV 以下、より好ましくは 0.1 ~ 4.0 eV であり、一方、冷陰極基材材料の仕事関数は好ましくは 3.8 eV 以上、より好ましくは 3.9 ~ 5 eV である。これらのなかから、両材料の仕事関数の差が、好ましくは 0.2 eV 以上、より好ましくは 0.4 ~ 5.0 eV 程度であるものを選択すればよい。

【0034】ここで、仕事関数とは、固体から真空中に電子を取出すに要する最小限の仕事の大きさであり、X 線光電子分光法 (XPS) や紫外線光電子分光法 (UPS) によって求めることができ、各材料の値は、例えば HANDBOOK of THERMIONIC PROPERTIES, V.S. Fomenko, PL ENUN PRESS DATADIVISION N.Y. 1966 等の文献に記載されている。

【0035】導電性微粒子材料および冷陰極基材材料の比抵抗は、バルクの状態で、室温でそれぞれ、 $1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm} \sim 1 \Omega \text{cm}$  および  $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  以下 (通常  $1 \times 10^{-6} \Omega \text{cm} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ) であることが好ましい。

【0036】冷陰極基材 4 に対する導電性微粒子 8 の割合は、好ましくは 1 ~ 50 体積%、より好ましくは 3 ~ 45 体積%、さらに好ましくは 5 ~ 30 体積%、最も好ましくは 5 ~ 25 体積% である。

【0037】このような割合とすることによって本発明の効果が向上する。これに対し、導電性微粒子 8 の割合が低すぎると、冷陰極 10 の表面に露出しないし突出する導電性微粒子 8 の密度が低くなり、実質的に導電性微粒子を含有しない場合と同等の電子放出特性しか得られなくなることもある。一方、導電性微粒子 8 の割合が高すぎると、導電性微粒子 8 の分散性が悪くなり、冷陰極基材 4 のエッチングが難しくなるとともに各導電性微粒子 8 ごとへの電界の集中が難しくなる。

【0038】本発明に用いる絶縁性基体 1 の材料としては、各種ガラス、シリコンウエハー、アルミナ等の各種セラミックス等が挙げられる。また、その大きさは目的・用途に応じて適宜選択すればよいが、厚さは 0.3 ~ 5.0 mm 程度であってよい。

【0039】絶縁層 2b は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等の絶縁材料で形成すればよく、その厚さは 0.2 ~ 2.0  $\mu\text{m}$  程度とする。また、ゲート電極 7b は、Cr、Mo、Ti、Nb、Zr、Hf、Ta、Al、Ni、Cu、W 等の金属あるいはこれらの合金等で構成すればよく、その厚さは 0.1 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  程度とする。

【0040】次に、図 1 に示される冷陰極電子源素子の製造方法について説明する。

【0041】まず、図 2 に示されるように、導電性微粒子 8 が冷陰極基材 4 中に微細分散した冷陰極用導体層 3 を、所定厚さに形成する。

【0042】本発明では、冷陰極用導体層 3 の形成に複

8

合めつき法を用いる。複合めつき法は、電気めつき法や無電解めつき法において、粒子を懸濁させためつき浴を用いることにより、析出金属からなるマトリックス中に粒子が分散しためつき膜を得る方法である。めつき膜表面には粒子が露出しないし突出するため、複合めつき法を用いれば冷陰極用導体層 3 が直接形成できる。また、めつき浴は、通常、100℃ 以下であるため、めつき浴中で安定な粒子、すなわち不溶性、難溶性の粒子であれば使用でき、材料選択の自由度が高い。めつき浴組成と粒子組成との具体的な組み合わせは、両者の相互作用を考慮して適宜決定すればよい。

【0043】複合めつき法では、用いる冷陰極基材に応じて適宜電気めつきまたは無電解めつきを選択すればよい。ただし、電気めつきを利用する場合、図 7 に示すように、絶縁性基板 1 上に電気めつきのための下地電極層 6 を形成した後、これを陰極として冷陰極用導体層 3 を形成する。また、電気めつきでは、陰極に吸着した導電性微粒子 8 も陰極の一部となるので、導電性微粒子 8 表面に冷陰極基材 4 が析出する。このため、めつき終了後、冷陰極用導体層 3 表面付近の導電性微粒子 8 表面では、冷陰極基材の被着量が多い。このような被着物を除去するには、後述するように冷陰極用導体層 3 のエッチングが有効である。

【0044】本発明では、前記した平均粒径の導電性微粒子を用いて、公知の複合めつき法を利用すればよく、めつきに際しての各種条件等については、冷陰極基材と導電性微粒子との組み合わせに応じて適宜決定すればよいが、例えば、通常、めつき浴中での導電性微粒子の濃度は 1 ~ 500 g/L 程度、浴温は 10 ~ 90℃ 程度であり、電気めつき法における電流密度は、通常、0.01 ~ 20 A/dm<sup>2</sup> 程度である。なお、導電性微粒子の凝集・沈降を防ぐために、めつき浴を攪拌するが、攪拌手段は特に限定されない。

【0045】なお、複合めつき法については、例えば「複合めつき」(榎本英彦、古川直治、松村宗順著、日刊工業新聞社刊)などに詳細に説明されている。

【0046】無電解めつきの前には、絶縁性基板表面に前処理を施す。この前処理は、エッチング、感受性化、活性化等の工程からなり、無電解めつき法における前処理として通常のものである。

【0047】冷陰極用導体層 3 を形成した後、冷陰極用導体層 3 の表面をエッチングすることが好ましい。このエッチングは、冷陰極用導体層 3 表面から突出する導電性微粒子の割合を増やすためのものであり、導電性微粒子表面の汚れ (冷陰極基材等の付着物) も除去することができる。このエッチングにウェットプロセスを利用する場合、エッチャントは冷陰極基材の材質に応じて適宜選択すればよい。このエッチングは、リアクティブイオンエッチング (RIE)、イオンエッチング等のドライプロセスにより行なうこともできる。

9

【0048】このエッチングにおける冷陰極用導体層3の除去量は特に限定されないが、通常、導電性微粒子の平均粒径以下とする。そして、好ましくは冷陰極用導体層3の厚さの0.1~90%とし、より好ましくは冷陰極用導体層3の厚さの5~50%とする。

【0049】次に、冷陰極用導体層3上に、レジスト5を設ける。レジスト5は、冷陰極10に相当する部分だけに設ける。レジスト5を設けた後、硝酸-リン酸系等のエッチャントを用いたウエットエッチングにより、冷陰極用導体層3を冷陰極10に加工する。このときレジストはそのままにして除去しない。この工程によってできた構造を図3に示す。なお、冷陰極用導体層3を冷陰極10に加工するには、リアクティブイオンエッチング(RIE)等のドライエッチングを用いてもよい。

【0050】次に、SiO<sub>2</sub>等の絶縁材料を蒸着法等により全面に成膜し、さらにCr等の導電材料を蒸着法等により全面に成膜する。これにより、図4に示す膜2a、絶縁層2bと、膜7a、ゲート電極7bとが形成される。

【0051】このとき、レジスト5の上には不要な膜2a、7aが存在するので、これらをレジスト5からリフトオフし、図5に示される構造の冷陰極電子源素子とする。このようにして得られる冷陰極電子源素子アレイの平面図を、図6に示す。

【0052】以上の冷陰極電子源素子はいわゆる横型エミッタと呼ばれる構造である。この他、本発明では、縦型エミッタ構造としてもよい。縦型エミッタは、横型エミッタよりも単位面積当たりの素子数が多い高密度素子とすることが可能であり、フラットパネルディスプレイなどのようにX-Yマトリックス配線を要するデバイスへの応用が比較的簡易なプロセスで実現できる。

【0053】本発明が適用される冷陰極電子源素子の構成は、以上の例に限らず、種々のものであってよい。

【0054】本発明により製造される冷陰極電子源素子の適用例を、図8に示す。図8には、絶縁性基板1上に、冷陰極10と、絶縁層2bを介してゲート電極7bとを有する冷陰極電子源素子を、フラットパネルディスプレイ用の電子源として用いたものが示されている。図示のように、冷陰極10とゲート電極7bとに電圧を印加することにより冷陰極10表面に電界が集中し、電子eの放出が起きる。電子eは、ゲート電極7bの作用によりその放出量が適正に制御された状態で、蛍光物質層31を表面に担持したアノード30に達する。そして、このときの電子の作用により蛍光物質層31が発光する。このほか、本発明により製造される冷陰極電子源素子は、高周波用増幅器、スイッチング素子等にも適用することができる。

【0055】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

10

【0056】<実施例1>図1に示される冷陰極電子源素子を、図2~図5に示す工程にしたがって作製した。

【0057】まず、図2に示すように、ソーダガラス製の絶縁性基板1(直径3インチ、厚さ1mm)の表面に、Ni冷陰極基材中にダイヤモンド粒子が分散した冷陰極用導体層3を、無電解複合めっき法により1μmの厚さに形成した。Ni冷陰極基材に対するダイヤモンド粒子の割合は、20体積%であった。なお、ダイヤモンドの仕事関数は1eV以下(以下、仕事関数はF.J.Himpsel, et al., Phys. Rev. B, Vol. 20, pp624, 1979 による)、Niの仕事関数は4.50eVである。無電解複合めっきは、以下の手順で行なった。

【0058】絶縁性基板1の前処理として、エッチングを行なった後、感受性化処理および活性化処理を施すことにより、触媒付与を行なった。

【0059】エッチング

まず、基板を室温で5分間超音波洗浄した後、60℃の10mol/L-NaOHに10分間浸漬し、次いでリンスを行ない、室温の6N-HNO<sub>3</sub>に1分間浸漬し、次いでリンスを行なった。さらに、室温で5分間超音波洗浄した後、室温の10%-HFに1分間浸漬し、室温の10%-CH<sub>3</sub>ONa+90%-CH<sub>3</sub>OHに5分間浸漬し、次いでリンスを行なった。

【0060】感受性化処理および活性化処理

室温で5分間超音波洗浄した後、室温の0.05g/L-SnCl<sub>2</sub>に2分間浸漬して基板の感受性化を行ない、リンスの後、室温の0.05g/L-PdCl<sub>2</sub>に2分間浸漬して活性化を行なった。さらに、もう一度、室温で5分間超音波洗浄した後、室温の0.05g/L-SnCl<sub>2</sub>に2分間浸漬して基板の感受性化を行ない、リンスの後、室温の0.05g/L-PdCl<sub>2</sub>に2分間浸漬して活性化を行なった。

【0061】前処理を施した基板をめっき浴に浸漬して、無電解複合めっきを行なった。めっき浴は、0.1mol/L-NiSO<sub>4</sub>、0.2mol/L-NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>を含み、錯化剤としてグリシン0.4mol/Lを含み、さらに、導電性微粒子として平均粒径0.5μmのダイヤモンド粒子を3g/L含むものである。ダイヤモンド粒子は、めっき浴投入前に界面活性剤により処理した。めっき浴は、60℃、pH5に保持し、Arにて攪拌を行なった。

【0062】このようにして冷陰極用導体層3を形成した基板を、真空炉中にて400℃に1時間保持して熱処理を施し、冷陰極用導体層と基板との密着性を向上させた。

【0063】次いで、図3に示すように、冷陰極用導体層3上にレジスト5を設けた後、冷陰極用導体層3に対してフォトリソによるパターニングを行い、さらに硝酸-リン酸系のエッチャントを用いてウエットエッチングを行なって成形した。このとき、冷陰極用導体層3

上のレジスト 5 は除去しなかった。なお、硝酸-リン酸系のエッチャントは、硝酸：リン酸：水を 1：1：2 とし、温度を 60℃ とした。

【0064】次に、図 4 に示すように、蒸着法により SiO<sub>2</sub> を全面に成膜して厚さ 1.5 μm の膜 2a、2b (絶縁層) とし、さらに、蒸着法により Mo を全面に成膜して厚さ 0.3 μm の膜 7a、7b (ゲート電極) とした。この後、剥離液によってレジスト 5、膜 2a および 7a を除去して、図 5 および図 6 に示す冷陰極電子源素子とした。なお、冷陰極 10 とゲート電極との距離 d は約 0.7 μm とした。

【0065】この冷陰極電子源素子について、電子放出のための駆動電圧を調べたところ、ゲート電圧 20V 付近から電子放出が確認され、放出電流変動は 5% 以下であった。従来の冷陰極電子源素子の場合、ゲート電圧 80V 付近から電子放出が確認され、放出電流変動が 20~40% 程度であったのに対し、大幅な特性の改善がみられたことになる。

【0066】これは、仕事関数が低く、吸着ガス等による影響を受けにくい非常に化学的に安定なダイヤモンドを微細な導電性微粒子 8 として用いたこと、また、導電性マトリックスである冷陰極基材 4 に対して分散含有させ、かつ、冷陰極基材 4 の表面に露出しない突出させた導電性微粒子 8 を高密度に分散できたので、低電圧から電子放出が起り、電子放出量が増加し、電子放出特性が平均化されて安定な電子放出特性を得ることができたものと考えられる。

【0067】<実施例 2>実施例 1 と同様にして、冷陰極用導体層 3 を基板上に形成した。次いで、40℃ の硝酸-リン酸系のエッチャント (硝酸：リン酸：水 = 1：1：2) を用いて、冷陰極用導体層 3 表面を 2 分間エッチングし、前記表面から深さ 0.3 μm 程度までの Ni を除去した。

【0068】この後、実施例 1 と同様な工程により冷陰極電子源素子を作製した。

【0069】この冷陰極電子源素子について、電子放出のための駆動電圧を調べたところ、ゲート電圧 10V 付近から電子放出が確認され、放出電流変動は 5% 以下であった。この結果から、冷陰極用導体層表面をエッチングすることにより、さらに特性が向上することがわかる。

【0070】<実施例 3>実施例 1 で用いた絶縁性基板上に、電気めっきのための下地電極層として厚さ 1 μm の Ta 層をスパッタ法により形成した。

【0071】この下地電極層上に、Cr 冷陰極基材中にダイヤモンド粒子が分散した冷陰極用導体層 3 を、電気複合めっき法により 1 μm の厚さに形成した。Cr 冷陰極基材に対するダイヤモンド粒子の割合は、10 体積% であった。なお、ダイヤモンドの仕事関数は 1 eV 以下、Cr の仕事関数は 4.58 eV である。電気複合めっきの

条件を、以下に示す。

【0072】めっき浴

138g/L - Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O、

76g/L - KCl、

40g/L - H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、

54g/L - NH<sub>4</sub>Cl、

10g/L - NH<sub>4</sub>Br、

80g/L - HCOOK、

1ml/L - 湿潤剤、

10g/L - ダイヤモンド粒子 (平均粒径 0.5 μm)

【0073】めっき浴は、温度 23~28℃、pH 2.5~2.8 とし、マグネティックスターラーにより攪拌した。陽極には黒鉛円板 (直径 3 インチ、厚さ 1mm) を用い、陰極には下地電極層を形成した絶縁性基板を用い、陰極電流密度は 3~12 A/dm<sup>2</sup> とした。

【0074】次に、Cr エッチャントを用いて冷陰極用導体層 3 表面をエッチングし、前記表面から深さ 0.3 μm 程度までの Cr を除去した。この Cr エッチャントは、硝酸第 2 セリウム 17g、過塩素酸 5cc、水 100cc からなるものであり、温度は 20℃ とした。

【0075】この後、実施例 1 と同様な工程により冷陰極電子源素子を作製した。ただし、成形工程では、エッチャントとして上記 Cr エッチャントを用いた。

【0076】この冷陰極電子源素子について、電子放出のための駆動電圧を調べたところ、実施例 2 と同様にゲート電圧 10V 付近から電子放出が確認され、放出電流変動は 5% 以下であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明により製造される冷陰極電子源素子の構成例を示す部分拡大斜視図である。

【図 2】図 1 の冷陰極電子源素子の製造工程を説明するための断面図である。

【図 3】図 1 の冷陰極電子源素子の製造工程を説明するための断面図である。

【図 4】図 1 の冷陰極電子源素子の製造工程を説明するための断面図である。

【図 5】図 1 の冷陰極電子源素子の部分断面図である。

【図 6】図 1 の冷陰極電子源素子アレイの平面図である。

【図 7】本発明により製造される冷陰極電子源素子の他の構成例を示す部分断面図である。

【図 8】本発明により製造される冷陰極電子源素子の適用例を示す断面図である。

【図 9】従来の電子源の一例を示す部分斜視図である。

【図 10】従来の電子源の他の例を示す部分斜視図である。

【図 11】従来の電子源のさらに他の例を示す部分斜視図である。

【図 12】従来の電子源のさらに他の例を示す部分斜視図である。



13

【図13】従来の電子源のさらにまた他の例を示す部分断面図である。

【図14】従来の電子源のさらにまた他の例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 絶縁性基板  
2 b 絶縁層

\* 3 冷陰極用導体層

4 冷陰極基材

5 レジスト

6 下地電極層

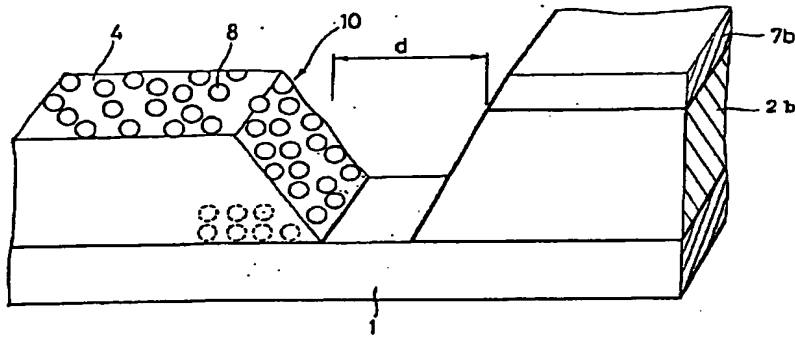
7 b ゲート電極

8 導電性材料の粒子（導電性微粒子）

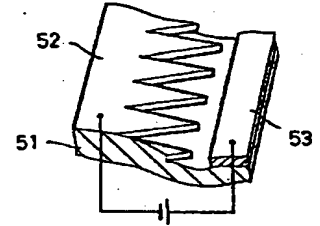
\* 10 冷陰極

14

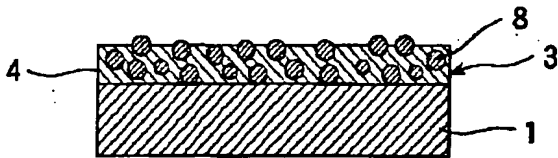
【図1】



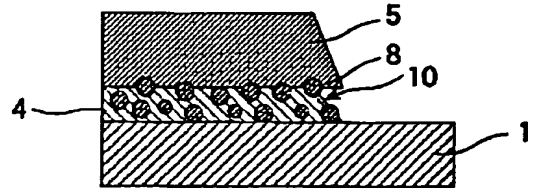
【図9】



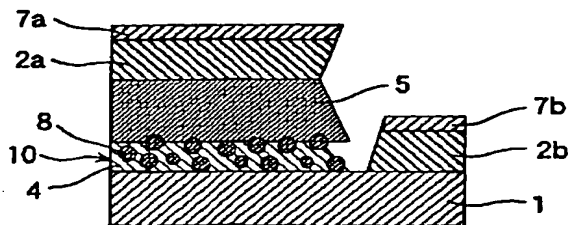
【図2】



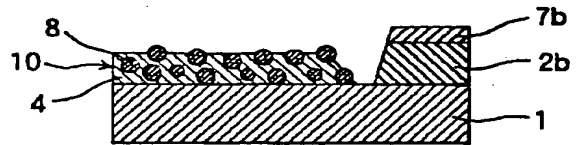
【図3】



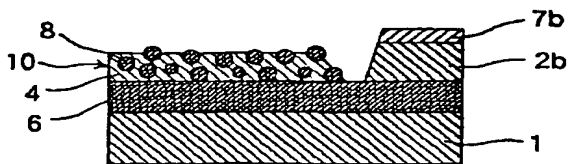
【図4】



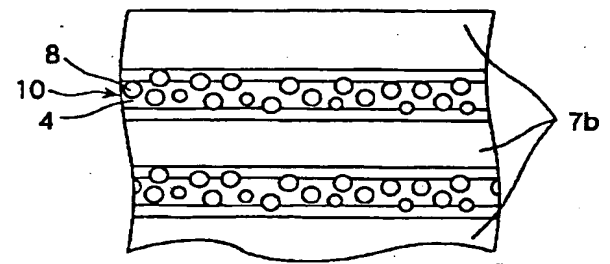
【図5】



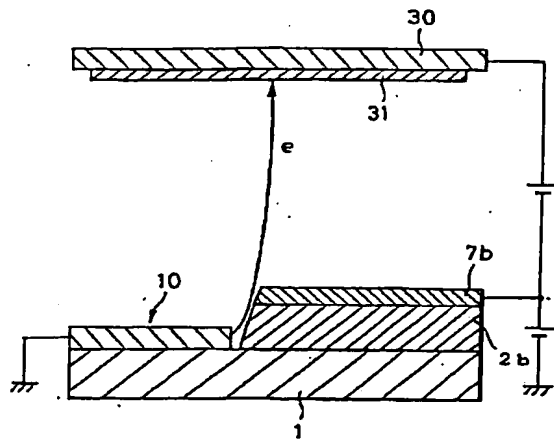
【図7】



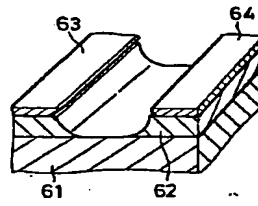
【図6】



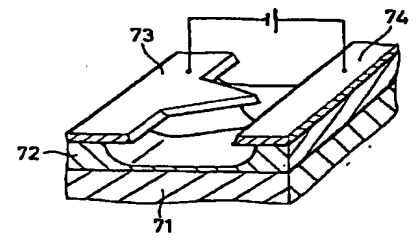
【図 8】



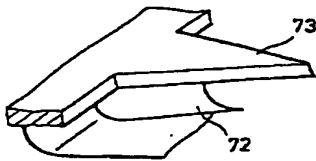
【図 10】



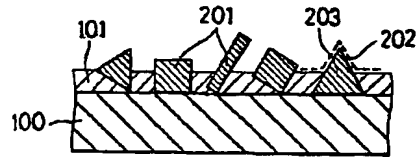
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【図 14】

